P24 ガラス転移における圧縮率不連続性について : 密度汎関数アプローチ(基研研究会「ソフトマターの物理学」,研究会報告)

古沢, 浩

P24

ガラス転移における圧縮率不連続性について
— 密度汎関数アプローチ

(東大院工・物工) 古沢 浩

1 概要

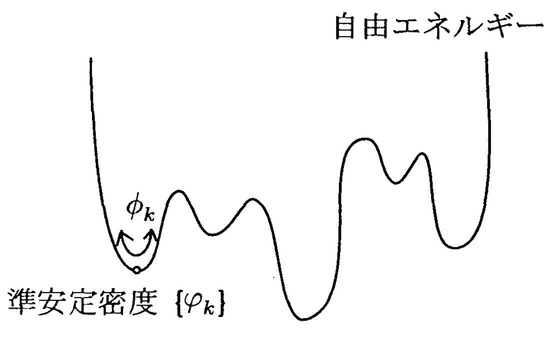
成果 [1]— まず最初に、本タイトルの主題と副題は実際には逆にすべきである、という点をお断りしておきたい。ただ自然さとアピール性を鑑みて、上記順序を採用している。すなわち、今回の発表で最も伝えたいのは、最近提唱している密度汎関数形式の利点である。

具体的成果は、下式の通り。これは、ある準安定な不均一密度 $\{\varphi_k\}$ 周りでの密度–密度相関関数 $<\phi_k^2>$ の新しい表記法である:

$$\boxed{<\phi_k^2>=\frac{\overline{\rho}_l^2 S_k^2(\overline{\rho}_l)}{\overline{\rho}_l S_k(\overline{\rho}_l)+2\varphi_k^2}} \tag{1}$$

ここで $S_k(\overline{\rho}_l)$ は、均一濃度での液体の静的構造因子である。また、$\{\varphi_k\}$ や ϕ_k の意味は、下図を参照すると、よりはっきりするだろう。上式は、$\varphi_k\equiv 0$ (つまり、均一液体) では、$<\phi_k^2>=\overline{\rho}_l S_k(\overline{\rho}_l)$ へと帰着する仕組みになっている。

再度強調しておきたいのは、後述する密度汎関数形式を用いることで、一般的かつシンプルに、上式が導出されるという点である。因みに分母の数係数2は、無い方が見た目が綺麗だが、導出上、付いてしまう。これに深い意味があれば、それはそれで素晴らしいが、次に行う考察は、もっと定性的レベルのものである。



考察— 上式の特徴を、上図のような自由エネルギー・ランドスケープ描像の用語(準安定点=ベースン)を使って表現してみよう。すると、

$$\boxed{\text{ベースン周りの密度揺らぎは、ベースン自体の密度分布に依存する}}$$

となる。これは、局所揺らぎに関しては非晶固体の調和振動子近似で済ませてきた、構造ガラス業界における共有見解 [2] とは、大分異なっている。一方で、我々の結果の方が、非エルゴード性を考慮したガラスの光散乱実験 [3] とは定性的に合っている。ただ今回、この問題には深入りしないことにする。

本発表では、等温圧縮率 χ_T と $\overline{\rho}_l^2 k_B T \chi_T =< \phi_0^2 >$ のように関連付けられる、上記成果の0波数極限に焦点を当てたい。というのも、これだけからでも、以下のような豊富な解釈・予測、等ができるからである：

- 圧縮率不連続性は、動力学的にも起こり得る（解釈）： 上式から、あるベースンに閉じ込められて $\varphi_k \neq 0$ へとガラス転移点で飛ぶと、それと同時に圧縮率も不連続変化を起こすことがわかる。
- 圧縮率変化は、冷却速度に依存する（予測）： ベースン間ホッピングが起こるよりも速い時間スケールで圧縮率測定を行えば、過冷却液体の場合でも、$\varphi_k \neq 0$ のときの $< \phi_0^2 >$ を求めることになるからである。
- 圧縮率不連続性を検知するためには、ガラス間平均をとってはいけない： ガラスごとに異なるベースンにトラップされているため、平均をとると不連続性が均されてしまう。

２番目の予測は、シミュレーション [4] により明瞭に確認されている。また最後の注意は、剛体球系の圧縮率不連続性に関する、controversial なシミュレーション結果 [5] への Speedy による最近のコメント [6] そのものである。

2　密度汎関数理論の積分形式

グランドポテンシャルと Legendre 変換で関連付けられる、Hohenberg-Kohn の密度汎関数自由エネルギーを導入しておこう：$\Omega\{J\} = F_{HK}\{\rho\} + \rho \cdot J$。冒頭式の導出に用いたのは、これを、ある余剰項 ΔF_{HK} を導入することで積分表現に直した形式である：

$$e^{-\Omega\{J\}} = \int Dc \exp\left(-F_{HK}\{c\} - c \cdot J - \Delta F_{HK}\{c\}\right). \tag{2}$$

本形式導出上の基本的アイディアは、川崎先生の本に既に書かれている [7]。ただもっと一般に、"Ω が $\{J\}$ の汎関数である" という事実を使うだけでも、導出可能である点を指摘しておきたい。

参考文献

[1] H. Frusawa, submitted.

[2] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).

[3] T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4025 (1994).

[4] H. M. Carruzzo and C. C. Yu, Phil. Mag. B **82**, 125 (2002).

[5] L. Santen and W. Krauth, Nature **405**, 550 (2000).

[6] R. J. Speedy, J. Chem. Phys. **114**, 9069 (2001).

[7] 川崎恭治, 非平衡と相転移（朝倉書店）第８章.